

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **55-012145**

(43)Date of publication of application : **28.01.1980**

(51)Int.CI.

C09K 11/24

G01T 1/10

// H01S 3/16

(21)Application number : **53-084744**

(71)Applicant : **DAINIPPON TORYO CO**

LTD

FUJI PHOTO FILM CO
LTD

(22)Date of filing :

12.07.1978

(72)Inventor :

KODERA NOBORU
EGUCHI SHUSAKU
MIYAHARA JUNJI
MATSUMOTO SEIJI
KATO HISATOYO

(54) CONVERSION OF RADIATION IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To convert radiation image with a sensitivity much higher than the conventional method practically, by using a specific alkaline earth metal fluorohalide.
CONSTITUTION: Radiation after passing through an object is absorbed by a fluorescent substance of formula (Ba_{1-x} M_xII) FX: yA (MII is at least one of Mg, Ca, Sr, Zn and/or Cd; X is Cl, Br, and/or I; A is Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb and/or Er; x or Y is 0≤x≤0.6, 0≤y≤0.2). The substance is then excited by electromagnetic waves of visible light of long wavelengths≥500nm and/or infrared rays to emit the accumulated radiation energy as fluorescence, which is detected. Eu, Tb, Ce, and Tm may be preferred as A.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭55-12145

⑯ Int. Cl.³
C 09 K 11/24
G 01 T 1/10
// H 01 S 3/16

識別記号

府内整理番号
7003-4H
2122-2G
6655-5F

⑯ 公開 昭和55年(1980)1月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ 放射線像変換方法

⑯ 特 願 昭53-84744
⑯ 出 願 昭53(1978)7月12日
⑯ 発明者 小寺昇
小田原市中町1-1-1-905
⑯ 発明者 江口周作
小田原市飯泉220-1
⑯ 発明者 宮原諄二
南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内
⑯ 発明者 松本誠二

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内
⑯ 発明者 加藤久豊
南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内
⑯ 出願人 大日本塗料株式会社
大阪市此花区西九条六丁目1番
124号
⑯ 出願人 富士写真フィルム株式会社
南足柄市中沼210番地
⑯ 代理人 弁理士 柳田征史 外1名

明細書

1.発明の名称 放射線像変換方法

2.特許請求の範囲

(1) 被写体を透過した放射線を、下記一般式で表わされるアルカリ土類金属化合物ハロゲン化物系螢光体の少なくとも1つに吸収せしめ、しかる後、この螢光体を500nm以上の長波長可視光及び赤外線から選ばれる電磁波で励起して、螢光体が蓄積している放射線エネルギーを螢光として放出せしめ、この螢光を検出することを特徴とする放射線像変換方法。

一般式 $(Ba_{1-z}M_x^{\frac{1}{2}})_{y}FX:yA$

ここで $M^{\frac{1}{2}}$ は Mg 、 Ca 、 Sr 、 Zn および Cd のうちの少なくとも1つを、 X は Cl 、 Br および I のうちの少なくとも1つを、 A は Eu 、 Tb 、 Ce 、 Tm 、 Dy 、 Pr 、 Ho 、 Nd 、 Yb 及び Er のうちの少なくとも1つを、 z 及び y は $0 \leq z \leq 0.6$ 及び $0 \leq y \leq 0.2$ なる。

件を満たす数字を表わす。

(2) 前記電磁波の波長が1100nm以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

(3) 前記電磁波の波長が500~700nmであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

(4) 前記電磁波がレーザー光であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の放射線像変換方法。

(5) 前記レーザー光が $He-N_2$ レーザー光であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の放射線像変換方法。

3.発明の詳細を説明

本発明は放射線像変換方法、さらに詳しくは専用性蛍光体を利用した放射線像変換方法に関する。

従来放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真が利用されているが近年特に地球規模における銀資源の枯渇等の問題から銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が望まれるようになつた。

上述の放射線写真法にかわる方法として、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体をある種のエネルギーで励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを螢光として放射せしめ、この螢光を検出して画像化する方法が考えられている。具体的な方法として蛍光体として熱螢光性蛍光体を用い、励起エネルギーとして熱エネルギーを用いて放射線像を変換する方法が提唱されている（英國特許第1,462,769号および特開昭51-29889号）。

3,859,527号）。この方法は上述の方法のように蓄積された放射線エネルギーを光の信号に変える際に加熱しなくともよく、従つてパネルは耐熱性を有する必要はなく、この点からより好ましい放射線像変換方法と言える。しかしながらこの方法に使用される蛍光体としてはわずかにセリウムおよびサマリウム付活硫酸化ストロンチウム蛍光体（SrS:Ce, Sm）、ユーロピウムおよびサマリウム付活硫酸化ストロンチウム蛍光体（SrS:Eu, Sm）ユーロピウムおよびサマリウム付活硫酸化ランタン蛍光体（La₂O₃S:Eu, Sm）、マンガンおよびハロゲン付活硫酸化亜鉛・カドミウム蛍光体（(Zn, Cd)S:Mn, X、但しXはハロゲンである）等が知られている程度にすぎず、またこれらの蛍光体を用いた方法の感度は著しく低いものであつて実用的な面から感度の向上が望まれている。

本発明は被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後、この蛍光体を可視

特開昭55-12145(2)
この変換方法は支持体上に熱螢光性螢光体層を形成したパネルを用い、このパネルの熱螢光性螢光体層に被写体を透過した放射線を吸収させて放射線の強弱に対応した放射線エネルギーを蓄積させ、しかる後この熱螢光性螢光体層を加熱することによつて蓄積された放射線エネルギーを光の信号として取り出し、この光の強弱によつて画像を得るものである。しかしながらこの方法は蓄積された放射線エネルギーを光の信号に変える際に加熱するので、パネルが耐熱性を有し、熱によつて変形変質しないことが絶対的に必要であり、従つてパネルを構成する熱螢光性螢光体層および支持体の材料等に大きな制約がある。このように蛍光体として熱螢光性螢光体を用い、励起エネルギーとして熱エネルギーを用いる放射線像変換方法は応用面で大きな難点がある。

一方励起エネルギーとして可視光線および赤外線から選ばれる電磁波を用いる放射線像変換方法もまた知られている（米国特許第

光線および赤外線から選ばれる電磁波で励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを螢光として放射せしめ、この螢光を検出する放射線像変換方法において、感度の著しく高い実用的な放射線像変換方法を提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成するために上記方法に使用可能な蛍光体を探索してきた。その結果、下記一般式で表わされるアルカリ土類金属弗化ハロゲン化物蛍光体を用いれば上記方法は極めて高感度となることを見出しこの発明をするに至つた。

一般式 $(Ba_{1-z}M_z^{\text{II}})^{\text{II}} Fx:yA$

ここでM^{II}はMg, Ca, Sr, ZnおよびCdのうちの少なくとも1つを、XはCl, BrおよびIのうちの少なくとも1つを、AはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb及びErのうちの少なくとも1つを、z及びyは $0 \leq z \leq 0.6$ 及び $0 \leq y \leq 0.2$ なる条件を満たす数字

を表わす。

上記一般式において、 A として特に好ましいのは E_u 、 T_b 、 C_e 及び T_m である。

本発明の放射線像変換方法は被写体を透過した放射線を $(Ba_{1-x}M^{II}x)FX:yA$ 融光体に含まれる融光体の 1 種もしくは 2 種以上である融光体に吸収せしめ、しかる後、この融光体を 500nm 以上の長波長可視光線および赤外線から選ばれる電磁波で励起してこの融光体が蓄積している放射線エネルギーを融光として放出せしめ、この融光を検出することを特徴とする。

本発明の放射線像変換方法を概略図を用いて具体的に説明する。第 1 図において 11 は放射線発生装置、12 は被写体、13 は可視ないし赤外輝尽性融光体層を有する放射線像変換パネル、14 は放射線像変換パネルの放射線像を融光として放射させるための励起源としての光源、15 は放射線像変換パネルより放射された融光を検出する光電変換装置

16 は 15 で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、17 は再生された画像を表示する装置、18 は光源 14 からの反射光をカットし、放射線像変換パネル 13 より放射された光のみを透過させるためのフィルターである。15 以降は 13 からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、上記に限定されるものではない。

第 1 図に示されるように、被写体 12 を放射線発生装置 11 と放射線像変換パネル 13 の間に配置し、放射線を照射すると、放射線は被写体 12 の各部の放射線透過率の変化に従つて透過し、その透過像（すなわち放射線の強弱の像）が放射線像変換パネル 13 に入射する。この入射した透過像は放射線像変換パネル 13 の融光体層に吸収され、これによつて融光体層中に吸収した放射線量に比例した数の電子または正孔が発生し、これが融光体のトップレベルに蓄積される。すなわち放射線透過像の蓄積像（一種の暗像）が形成

される。次にこの暗像を光エネルギーで励起して顕在化する。すなわち 500nm 以上の長波長可視光線および赤外線から選ばれる電磁波を融光体層に照射してトップレベルに蓄積された電子または正孔を追出し、蓄積像を融光として放射せしめる。この放射される融光の強弱は蓄積された電子または正孔の数すなわち放射線像変換パネル 13 の融光体層に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例しており、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置 15 で電気信号に変換し、画像再生装置 16 によつて画像として再生し画像表示装置 17 によつてこの画像を表示する。

次に本発明の放射線像変換方法において用いられる放射線像変換パネルおよび蓄積像を融光として放射せしめるための励起光源について詳しく説明する。

放射線像変換パネルの構造は第 2 図 - (a) に示されるように支持体 21 とこの支持体 21

の片面上に形成された融光体層 22 よりなる。この融光体層 22 は $(Ba_{1-x}M^{II}x)FX:yA$ 融光体に含まれる融光体の 1 種もしくは 2 種以上からなることは言うまでもない。ここで使用される $(Ba_{1-x}M^{II}x)FX:yA$ 融光体は付活剤 A を添加しなくとも、放射線照射後 500nm 以上の長波長可視光線および赤外線の一方または両方である光エネルギーを与えると強い輝尽発光を呈し、本発明の放射線像変換方法に使用出来るが、付活剤 A の含有量(y)が融光体の母体 [$(Ba_{1-x}M^{II}x)FX$] に対しておよそ $0 \sim 0.2$ 特に 10^{-6} ないし 5×10^{-3} グラム原子である時、輝尽強度は著しく強くなり、これらを放射線像変換パネルの融光体層とすることによつて特に効率の良い放射線像変換が出来る。また融光体母体であるアルカリ土類金属弗化ハロゲン化物において、バリウム (Ba) を他のアルカリ土類元素 (M^{II}) で置換した場合、その置換量(x)が 0.6 グラム原子を越えると融光体の輝尽強度が著しく低下し、好

ましくない。実用上は0.5グラム原子以内であることが好ましい。次に放射線像変換パネルの製造法の一例を以下に示す。

まず蛍光体8重母部と硝化錫1重母部とを溶剤(アセトン、酢酸エチルおよび酢酸ブチルの混液)を用いて混合し、粘度がおよそ50センチストークスの塗布液を調製する。次にこの塗布液を水平に置いたポリエチレンテレフタレートフィルム(支持体)上に均一に塗布し、一昼夜放置し自然乾燥することによつて約300μの蛍光体層を形成し、放射線像変換パネルとする。支持体としては例えば透明なガラス板やアルミニウムなどの金属薄板等を用いても良い。

なお、放射線像変換パネルは第2図-(b)に示されるような2枚のガラス板等の透明な基板23、24間に蛍光体を挟みこんで任意の厚さの蛍光体層22とし、その周囲を密封した構造のものでも良い。

本発明の放射線像変換方法において上述の

500～1100nmの範囲にあり、特に500～700nmが最適励起波長範囲である。本発明の方法に用いられる($Ba_{1-x}M_x^{II}$) $FX:yA$ 蛍光体の励起可能な波長範囲は蛍光体の組成によつても若干異なるが、ほぼ500～1100nmの間にあり、最適励起波長範囲は500～700nmである。本発明の方法において蛍光体層に蓄積された放射線エネルギーを螢光として放出せしめるための励起光源としては500nm以上の長波長可視光線および赤外線の一方または両方が使用出来るが、赤外線で放射される領域のトラップは浅く、退行性(フェーディング)現象が顕著で、従つて情報の保存期間が短かく、実用上は余り好ましくない。例えば画像を得るに際してパネルの蛍光体層を赤外線でスキャニングして励起し、放射される光を電気的に処理する操作を取り入れることが度々行なわれるが、蛍光体層の全面スキャニングにはある程度の時間がかかるため、同じ放射線量が照

特開昭55-12145(4)
放射線像変換パネルの螢光体層を励起する光エネルギーの光源としては、500nm以上の長波長可視領域および赤外領域の一方または両方にバンドスペクトル分布をもつた光を放射する光源の他に $He-Ne$ レーザー光(633nm)、YAGレーザー光(1064nm)ルビーレーザー光(694nm)等の単一波長の光を放射する光源が使用される。特にレーザー光を用いる場合は高い励起エネルギーを得ることが出来る。レーザー光の中でも特に $He-Ne$ レーザー光を用いるのがより好ましい。

第3図は本発明の放射線像変換方法の放射線像変換パネルの螢光体層に用いられる

$BaFB_r:Eu$ 8×10^{-4} 蛍光体に管電圧80KVのX線を照射した後、波長の異なる光エネルギーを与えた時放射される螢光の強度変化を示すもの(いわゆる励起スペクトル)であるが、第3図から明らかのように、 $BaFB_r:Eu$ 蛍光体の場合、励起可能な波長範囲は

と最後の読み出し値、
射されていても始めの読み出し値にそれが生じる恐れがある。このような理由からも本発明の放射線像変換方法に用いる蛍光体としてはトラップが深く、より高エネルギーの光、すなわちできるだけ短波長の光で効率よく励起されるものがより望ましいが、上述のごとく本発明の方法に用いられる($Ba_{1-x}M_x^{II}$) $FX:yA$ 蛍光体は最適励起波長範囲が500～700nmの可視光領域にあり、従つてフェーディングが少なく、蛍光体層に蓄積された放射線像の蓄積保存能が高いものである。

また本発明の方法において光エネルギーで励起する際、励起光の反射光と螢光体層から放射される螢光とを分離する必要があることと、螢光体層から放射される螢光を受光する光電変換器は一般に600nm以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるという理由から、螢光体層から放射される螢光はできるだけ短波長領域にスペクトル分布をもつたものが望ましいが、本発明の方法に用い

た相対値で示してある。

第1表

M	放射線像変換パネルに用いた螢光体	相対感度
1	$SrS:Eu (10^{-4})$, $Sm (10^{-4})$	1
2	$BaFCI$	300
3	$BaFCI:Eu (10^{-3})$	1000
4	$BaFCI:Ce (10^{-3})$	500
5	$BaFBBr:Eu (8 \times 10^{-4})$	2000
6	$(Ba_{0.9}Mg_{0.1})FBBr:Eu (10^{-3})$	3000
7	$(Ba_{0.7}Ca_{0.3})FBBr:Eu (3 \times 10^{-3})$	3000
8	$BaFBBr:Ce (10^{-4})$, $Tb (10^{-4})$	2500

上記第1表から明らかのように本発明の放射線像変換方法 ($M2 \sim M8$) は従来公知の放射線像変換方法 ($M1$) よりも著しく高感

度である。

以上説明したように本発明は感度の著しく高い放射線像変換方法を提供するものであり従来の放射線写真法にかわる方法としてその工業的利用価値は非常に大きなものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の放射線像変換方法の概略説明図である。

- 1 1 … 放射線発生装置 1 2 … 被写体
- 1 3 … 放射線像変換パネル
- 1 4 … 光源 1 5 … 光電変換装置
- 1 6 … 画像再生装置 1 7 … 画像表示装置
- 1 8 … フィルター

第2図-(a)および(b)は本発明の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルの断面図である。

- 2 1 … 支持体 2 2 … 螢光体層
- 2 3, 2 4 … 透明支持板

第3図は本発明の放射線像変換方法に用いられる $BaFBBr:Eu$ 螢光体の励起スペクトルで

ある。

第4図は本発明の放射線像変換方法に用いられる $BaFCI:Eu$ 融光体の発光スペクトルである。

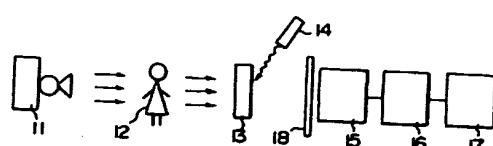
特許出願人 大日本塗料株式会社

富士写真フィルム株式会社

代理人 弁理士 柳田征史

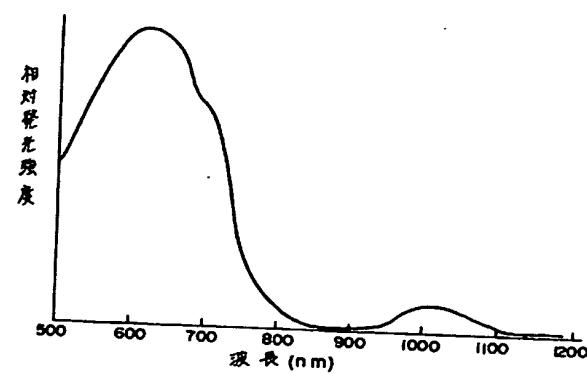
外1名

第 1 図

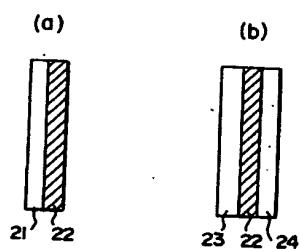


特開 昭55- 121456

第 3 図



第 2 図



第 4 図

